



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Klassierung:

21 g, 11/02

21 c, 2/34

Gesuchsnummer:

72618/59

Anmeldungsdatum:

28. April 1959, 18¼ Uhr

Prioritäten:

USA, 28. April 1958 und
20. März 1959 (730 832, 798 912)

Patent erteilt:

31. Januar 1965

Patentschrift veröffentlicht: 15. Mai 1965

S

HAUPTPATENT

Western Electric Company, Incorporated, New York (USA)

Verfahren zur Herstellung eines mindestens teilweise mit einem Glas überzogenen elektrischen Schaltelementes

Steward Samuel Flaschen, New Providence, und Arthur David Pearson, Springfield (N. J., USA),
sind als Erfinder genannt worden

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines mindestens teilweise mit einem Glas überzogenen elektrischen Schaltelementes, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das zu überziehende Schaltelement mit einem einphasigen Glas in Berührung gebracht wird, welches Arsen und/oder Schwefel und/oder Selen enthält. Sie betrifft ferner ein nach diesem Verfahren hergestelltes Schaltelement, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es mindestens teilweise mit einem einphasigen Glas überzogen ist, welches Arsen und/oder Schwefel und/oder Selen enthält.

Das im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Glas zeichnet sich in dem Temperaturbereich zwischen 185 und 450° C und mehr durch geringe Viskositäten aus. Einzelne dieser Gläser haben niedrige Erweichungspunkte, in gewissen Fällen unter Zimmertemperatur, so daß das Endprodukt unter diesen Bedingungen plastisch erscheint. Dementsprechend sind die im Zusammenhang mit Temperaturschocks auftretenden Probleme unbedeutend.

Die meisten gebräuchlichen Metalle, andere Glasarten, wie die Silikate, keramischen Stoffe und gewisse kristalline, anorganische Stoffe, sowie organische Polymere, wie Polytetrafluoräthylen, werden von den oben erwähnten Gläsern gut benetzt.

Alle diese Gläser können als Glas auf Schaltelemente verschiedener Art aufgedampft werden, wobei man diese erhitzen kann oder nicht. Während die herkömmlichen Gläser nur schwer in extrem dünnen Schichten auf erhitzte Schaltelemente volumenaufgedampft werden können, gestattet die Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Gläser das Aufbringen von Schichten der Dicke 25 μ oder mehr sowohl auf kalte als auch auf erhitzte Schaltelemente. Die wichtigste Eigenschaft dieser Glä-

ser ist sehr wahrscheinlich ihre große Getterwirkung für als Ionen vorliegende Verunreinigungen. Bekanntlich stellen als Ionen vorliegende Verunreinigungen, wie Natrium, andere Alkalimetalle und Silber, eine Quelle von Betriebsschwierigkeiten in Schaltungselementen dar. Derartige Verunreinigungen haben die Tendenz, unter dem Einfluß eines während des Betriebes entstehenden elektrischen Feldes oder im Falle inwendig vorhandener Verbindungsvorrichtungen zu diffundieren und eine ständige Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften während des Betriebes zu bewirken. Dies kann zu einer Beeinträchtigung der dielektrischen Eigenschaften von Kondensatoren, zu einer Abnahme des Widerstandes und zu weiteren, allgemein beobachteten Änderungen in den verschiedensten Elementen führen. Vielleicht die nachteiligsten, auf dieser Ursache beruhenden Veränderungen werden an Halbleitervorrichtungen, wie Dioden, Transistoren und verwandten Schaltungselementen, beobachtet.

Im folgenden wird die Getterwirkung der Gläser dieser Erfindung an Hand konkreter Beispiele und Meßresultate in Tabellen und graphisch aufgezeigt. Da die Halbleitervorrichtung für derartige Vergiftungsquellen extrem empfindlich sind, betreffen die meisten Daten über das erfindungsgemäße Verfahren derartige Elemente. Wie im folgenden beschrieben, kann die Ionengetterung eine Verbesserung der elektrischen Eigenschaften auf drei verschiedenen Stufen herbeiführen. Das Überzugsverfahren selbst, insbesondere dann, wenn die Gläser relativ heiß werden, kann eine bedeutende Verbesserung bewirken. Diese Verbesserung wird natürlich durch eine größere Expositionszeit des zu überziehenden Elementes gegenüber dem Überzugsmedium begünstigt. In diesem Zusam-

menhang beobachtet man, daß verlängerte Expositionszeiten keineswegs andere elektrische oder physikalische Eigenschaften dieser Schaltungselemente beeinträchtigen.

Die Betriebseigenschaften von Halbleitern werden auch durch Lagerung verbessert. Eine noch markantere Verbesserung kann durch beschleunigte Alterung eintreten, wobei die Elemente während mehrerer Stunden bei erhöhten Temperaturen in der Größenordnung von bis zu 150° C gehalten werden. Die Kraft-Alterung, bei welcher die Schaltungselemente elektrisch beeinflusst werden, um die Betriebsbedingungen anzunähern oder zu überschreiten, welche bei Abschirmungsvorrichtungen angewandt wird, führte bisher zu verhältnismäßig konstanten, obgleich verschlechterten Betriebseigenschaften. Wenn man jedoch die Kraft-Alterung auf Vorrichtungen anwendet, welche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit Getterungs- oder Überzugsschichten aus den genannten Gläsern überzogen sind, beobachtet man durchwegs eine Verbesserung der elektrischen Eigenschaften, wobei der Grad der Verbesserung mit der Heftigkeit der Schärfe der Alterungsbedingungen wächst.

Wie im folgenden beschrieben, besitzen die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Gläser auch in Schichtform große mechanische Widerstandskraft und ausgezeichnete dielektrische und andere elektrische Eigenschaften gegenüber den kommerziellen Gläsern. Infolge weiterer chemischer und physikalischer Eigenschaften eignen sich diese Gläser außerordentlich gut als Umhüllungsmaterial für elektrische Schaltungselemente.

Während der ersten paar Jahre kommerzieller Verwendung von äußerlich halbleitenden Vorrichtungen, das heißt von Punkt- und Schichtdioden und -trioden, hat man vermutet, daß diese Vorrichtungen eine große Stabilität gegenüber nachteiligen Wirkungen infolge Oberflächenabsorption von Feuchtigkeit und Gasen und anderer Oberflächenreaktionen mit Komponenten der Luft aufweisen. Dementsprechend hat man es im allgemeinen nicht für nötig erachtet, solche Vorrichtungen hermetisch abzuschließen. Sie wurden jedoch oft mit einem Kunststoff durch Eintauchen oder anderswie überzogen, um ihre mechanische Festigkeit zu vergrößern und ihre Handhabung zu erleichtern. Mit der fortwährenden Verkleinerung und anderen Entwicklungen der Halbleiterelemente, welche zu einer Verkleinerung des Abstandes zwischen Punktkontakten und/oder p-n-Verbindungen geführt hat, und mit den neuen Erfahrungen, die man bei der Verwendung dieser Vorrichtungen gemacht hat, wurde immer deutlicher erkannt, daß das Vorhandensein sehr geringer Mengen Feuchtigkeit und anderer Fremdstoffe an der Oberfläche, insbesondere in der Nachbarschaft solcher Punktkontakte oder «Junctions», nachteilige Wirkungen auf die elektrischen Eigenschaften dieser Vorrichtungen ausüben. Man hat ferner festgestellt, daß diese Wirkungen von den Umgebungsbedingungen abhängen und daß die Kunststoffüberzüge keinen genügenden Schutz dagegen ver-

leihen. Laboratoriumsmäßige Untersuchungen zeigten, daß Feuchtigkeit und andere atmosphärische Bestandteile in den Kunststoff eindringen, insbesondere in der Nachbarschaft der Zuführungsdrähte.

Sobald die Notwendigkeit eines hermetischen Abschlusses, um die graduelle Änderung der elektrischen Eigenschaften des Transistors zu verhindern, erkannt wurde, wurden und werden noch umfangreiche Forschungen angestellt zur Entwicklung eines zu diesem Zwecke geeigneten Materials und geeigneten Verfahrens. Der heute gebräuchlichste hermetische Abschluß besteht in einem verschweißten Gehäuse. Bei der Entwicklung dieses Versiegelungstyps hat man es zuerst als ausreichend erachtet, die Versiegelung in einer trockenen Atmosphäre vorzunehmen; nur der Wasserdampf wurde bei dem Verfahren ferngehalten. Die weitere Entwicklung benützte die Erhitzung im Vakuum vor und während der Versiegelung und, insbesondere, wenn der Gegenstand aus Silizium besteht, eine Füllung mit trockenem Sauerstoff während der Versiegelung.

Obgleich die hermetische Versiegelung in Form eines verschweißten Gehäuses heute weit verbreitete kommerzielle Verwendung findet, hat das Auftreten gewisser unerwünschter Eigenschaften zu weiteren Anstrengungen, ein geeigneteres Versiegelungsmedium und -verfahren zu finden, geführt. Es ist allgemein bekannt, daß der hermetische Verschluß in Form eines verschweißten Behälters, ungeachtet der Sorgfalt, mit der er hergestellt worden ist, entweder infolge von Undichtigkeiten oder Desorption von Gasen von der inneren Oberfläche, unter Umständen für eine graduelle Verschlechterung der Betriebsbedingungen verantwortlich ist. Dieser Effekt macht sich dort sehr stark bemerkbar, wo die Verbindungsabstände sehr gering sind, z. B. in der Größenordnung von 2,5 μ . Vom Standpunkt der Fabrikation macht die Verwendung derartiger Metallsiegel ein kompliziertes Versiegelungsverfahren notwendig, so z. B. das Anbringen eines hermetischen, isolierenden Abschlusses zwischen den Zuführungsdrähten und dem Gehäuse. Vom Standpunkt der Anwendung sind mit Metallgehäusen versehene Schaltelemente manchmal infolge ihrer Größe unerwünscht, weil dadurch ein Teil der durch die Miniaturausführung des wirksamen Teiles des Transistors gewonnenen Vorteile verlorengehen.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung ist entdeckt worden, daß gewisse Mischungen, welche Arsen und/oder Schwefel und/oder Selen sowie gegebenenfalls Thallium, Indium und/oder Tellur innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen enthalten, einphasige Gläser bilden. Diese neuartigen Gläser besitzen im Temperaturbereich von etwa 185 bis etwa 450° C und mehr eine kleine Viskosität; diese Viskositäten liegen in der Größenordnung von 30 Poise und weniger. Ferner hat man festgestellt, daß sich diese Gläser als Material zur hermetischen Versiegelung von Halbleitervorrichtungen, durch Überziehen derselben, einschließlich der oben beschriebenen Typen, eignen. Infolge der sehr kleinen Temperatu-

ren, bei denen diese Gläser im flüssigen Zustand bearbeitet werden können, kann man den Glasüberzug einfach bloß dadurch herstellen, daß man den Gegenstand in die geschmolzene Verbindung taucht, herausnimmt und das Glas erhärten läßt. Wenn eine metallische oder sonstige Schicht über dem erstarrten Glas erforderlich ist, kann man den Gegenstand eingetaucht lassen und das Glas in dem Behälter erstarren lassen, so daß das Material des Behälters ein Teil der fertigen Vorrichtung wird.

Das Überziehen der Schaltelemente, wie ganze Schaltungsteile und Schaltungsunterteile sowie gedruckte Schaltungen, kann durch Vorformen und Vakuumbedampfung sowie durch Eintauchmethoden ebenso erfolgen.

In gewissen Fällen, insbesondere bei Vakuumbedampfung oder bei Verwendung von Vorformen, kann es wünschbar oder notwendig sein, nur eine Oberfläche zu bedecken oder sogar nur einen begrenzten Teil einer Oberfläche des Schaltelementes. Auch kann der Überzug in Form eines Getters vorliegen, in welcher Eigenschaft über dem Glasüberzug eine äußere Umhüllung, wie ein Metallbehälter, eine Röhre usw., vorhanden sein kann. Dann ist es natürlich nicht nötig, daß der Glasüberzug selbst einen hermetischen Abschluß rund um das Schaltelement bildet. Andererseits kann der Glasüberzug selbst im wahren Sinne als hermetischer Abschluß dienen, aber nichtsdestoweniger von einer oder mehreren Umhüllungen umgeben sein, welche letztere in erster Linie der mechanischen Festigkeit und der besseren Handhabung dienen. Wenn ein derart hermetisch versiegeltes Schaltelement sehr tiefen Temperaturen ausgesetzt werden soll, und wenn andere Planungskriterien die Verwendung von Zuführungsdrähten oder anderer Bestandteile aus Metall oder anderen Materialien, welche gegenüber dem Glas einen verschiedenen Temperaturexpansionskoeffizienten besitzen, erforderlich machen, kann es wünschbar sein, das Glas mit einer äußeren Schicht eines haftenden Materials, wie Polyäthylen oder ein anderer Kunststoff, zu umgeben, um so das Glas unter Druck zu halten und die Bruchgefahr infolge eines Temperaturschocks auf ein Mindestmaß herabzusetzen. Die beschriebenen Gläser benetzen die meisten Metalle und besitzen Temperaturexpansionskoeffizienten, welche denjenigen der Metalle genügend nahe kommen, um den gewöhnlich auftretenden Temperaturwechseln zu widerstehen.

Die Erfindung geht deutlicher aus der Zeichnung hervor. In der Zeichnung sind:

Fig. 1 ein ternäres Zusammensetzungsdiagramm, welches den glasigen Bereich eines Systems der erfindungsgemäßen Gläser wiedergibt.

Fig. 2 ein Thermograph für 30 Poise des Glassystems von Fig. 1,

Fig. 3 ein ternäres Zusammensetzungsdiagramm des Systems von Fig. 1, welches die Erweichungstemperaturen ausgewählter Zusammensetzungen innerhalb des definierten glasbildenden Bereiches angibt,

Fig. 4 ein ternäres Zusammensetzungsdiagramm eines zweiten Glassystems,

Fig. 5 ein 30-Poise-Viskositätsthermograph des Glassystems von Fig. 4,

Fig. 6A, 6B, 6C schematische Seitenansichten einer typischen Halbleitervorrichtung, welche einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens unterworfen wird,

Fig. 7A, 7B, 7C schematische Seitenansichten derselben Vorrichtung, welche einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens unterworfen wird,

Fig. 8 eine schematische Frontansicht eines Apparates, welcher sich zum Aufdampfen der Gläser nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eignet,

Fig. 9A eine perspektivische Darstellung einer Halbleitervorrichtung und einer Vorform aus einem der Gläser vor dem Erhitzen,

Fig. 9B eine perspektivische Darstellung der Vorrichtung von Fig. 9A nach dem Erhitzen,

Fig. 10 eine graphische Darstellung des Leckstromes gegen die Zeit, aus welcher die Verbesserung der Betriebsbedingungen an neun verschiedenen, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren überzogenen Schaltelementen nach einer Kraft-Änderung hervorgeht,

Fig. 11 eine graphische Darstellung in denselben Koordinaten, aus welcher die Verbesserung der Eigenschaften von 4 mit einem anderen Glas überzogenen Schaltelementen nach einer Kraft-Änderung hervorgeht.

In Fig. 1 ist ein ternäres Zusammensetzungsdiagramm für das System Arsen-Thallium-Schwefel dargestellt. Die innerhalb des durch die Punkte 1, 2, 3, 4, 5 bestimmten Streckenzuges liegenden Zusammensetzungen entsprechen einem einphasigen Glas. Das durch die die Punkte 4, 5, 6 verbindenden Strecken begrenzte Gebiet definiert einen engeren Bereich solcher Gläser, welches sich durch besonders niedrige Erweichungstemperaturen auszeichnet. Die von Kreisen umgebenen Punkte 7 entsprechen Gläsern, die zum Überziehen von Schaltelementen verwendet wurden, deren elektrische Eigenschaften vor und nach dem Überziehen bestimmt worden sind. Einige dieser Gläser sind in den untenstehenden Beispielen näher beschrieben. Die mit Kreisen umgebenen Punkte 8 entsprechen Gläsern, welche vakuumaufgedampft wurden, um homogene, einphasige Glasüberzüge zu bilden.

Die numerierten Punkte entsprechen folgenden Zusammensetzungen:

Tabelle I

Punkt	Arsen	Thallium	Schwefel
1	65	0	35
2	25	55	20
3	22	46	32
4	33	7	60
5	10	0	90
6	33	0	67

Fig. 2 ist ein ternäres Diagramm für das System Arsen-Schwefel-Thallium mit denselben Koordinaten wie in dem Diagramm von Fig. 1. Dieses Diagramm veranschaulicht die Temperaturen, bei denen gewisse Zusammensetzungen eine Viskosität von etwa 30 Poise besitzen. Die Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Die genauen Zusammensetzungen entsprechen hier den Zentren der mittleren Ziffern der angegebenen Temperaturen. Die Angaben dieser Figur sind von besonderem Interesse für das Tauch-Überziehen feiner Schaltelemente. Im allgemeinen eignen sich Viskositäten wesentlich über 30 Poise nicht zum Tauch-Überziehen von delikat gebauten Halbleitervorrichtungen. Viskositäten von etwas höherer Ordnung eignen sich zum Überziehen größerer oder festerer Elemente oder Anordnungen.

Fig. 3 ist ein ternäres Diagramm für das System Arsen-Thallium-Schwefel in denselben Koordinaten wie in den Fig. 1 und 2, in welches die Erweichungstemperaturen der angegebenen Verbindungen eingetragen sind. Die genauen Zusammensetzungen entsprechen einem Punkt im Zentrum jedes angegebenen Temperaturwertes. Man erkennt, daß die innerhalb des durch die Punkte 4, 5, 6 in Fig. 1 bestimmten Dreiecks liegenden Gläser wesentlich tiefere Erweichungspunkte als die anderen Gläser aufweisen. Die Lage des Erweichungspunktes ist von wesentlicher Bedeutung beim Überziehen von Schaltelementen, welche extrem tiefen Temperaturen ausgesetzt werden sollen. Man sieht, daß gewisse dieser schwefelreichen Gläser Erweichungspunkte bei oder unterhalb Zimmertemperatur haben.

Es ist auch zu beachten, daß die Lage des Erweichungspunktes noch in einer andern Hinsicht von Bedeutung ist. Aus der folgenden Beschreibung geht hervor, daß die Getterwirkung der Gläser der vorliegenden Erfindung eine Funktion der Temperatur ist, wobei diese Wirkung mit steigender Temperatur zunimmt. Dementsprechend vermutet man, daß die Getterung mindestens teilweise von der Beweglichkeit der ionischen Verunreinigungen durch die Grenzfläche zwischen dem Material des zu überziehenden Schaltelementes und des Glases und durch die Glasschicht selbst abhängig ist.

Da man erwartet, daß die Beweglichkeit derartiger Verunreinigungen umso größer ist, je flüssiger das Medium ist, erwartet man ebenfalls eine größere Getterwirkung für Stoffe mit niedrigerem Erweichungspunkt. Die experimentellen Resultate scheinen diese Hypothese zu stützen. Die Verbesserung der elektrischen Eigenschaften überzogener Halbleitervorrichtungen scheint für die mit den aus der Fläche 4-5-6 stammenden schwefelreichen Gläser überzogenen Schaltelemente rascher vor sich zu gehen.

Fig. 4 ist ein ternäres Diagramm für das System Arsen-Thallium-Selen. Die Punkte 10, 11, 12, 13, 14 und 15 sind die Eckpunkte eines Polygons, dessen Inneres die Zusammensetzungen der einphasigen Gläser innerhalb dieses Systems enthält. Die eingekreisten Punkte 16 entsprechen den Gläsern, die tatsächlich

zur Bestimmung des definierten Bereiches hergestellt worden sind. Die den Punkten 17 entsprechenden Gläser sind vakuumaufgedampft worden.

Die den Eckpunkten des oben angegebenen Polygons entsprechenden Zusammensetzungen sind die folgenden:

Tabelle II

Punkt	Arsen	Thallium	Selen
10	56	0	44
11	30	30	40
12	30	40	30
13	20	50	30
14	5	50	45
15	5	0	95

Fig. 5 ist ein ternäres Diagramm für das System Arsen-Selen-Thallium in den Koordinaten des Diagramms von Fig. 4. Die Temperaturen von Gläsern mit einer Viskosität von 30 Poise sind angegeben. Die Zusammensetzungen dieser Gläser entsprechen dem Mittelpunkt der zweiten Ziffer der angegebenen Temperaturwerte.

Obgleich die «glasigen Bereiche» der Fig. 1 und 4 als einzig beschrieben sind, versteht es sich, daß die angegebenen genauen Grenzen approximativ sind und stark von den Herstellungsbedingungen abhängen. Die glasigen Bereiche beider Systeme können durch rasche Abkühlung etwas vergrößert werden, da dabei die Rekristallisation auf ein Mindestmaß herabgesetzt wird. In Analogie zu anderen glasigen Verbindungen ist zu erwarten, daß Materialien, deren Zusammensetzung wesentlich außerhalb des glasigen Bereiches liegt, im glasigen Zustand durch Zugabe mindestens eines Stabilisators stabilisiert werden können. Ferner ist zu beachten, daß, obgleich zwei getrennte und verschiedene Systeme beschrieben worden sind, sich die Gläser der beiden Systeme miteinander mischen lassen, so daß Gläser mit den erforderlichen Überziehungseigenschaften dadurch hergestellt werden können, daß man entweder Gläser der beiden Systeme miteinander kombiniert oder daß man diejenigen Ausgangsstoffe miteinander kombiniert, welche eine solche Schlußzusammensetzung ergeben. Wie aus den bisher angegebenen Daten hervorgeht, eignen sich auch binäre Materialien beider Systeme, das heißt Arsen-Schwefel und Arsen-Selen, sowohl in stöchiometrischen als auch nichtstöchiometrischen Verhältnissen, für gewisse beschriebene Verwendungszwecke. Ebenfalls Kombinationen dieser beiden binären Gläser oder Kombinationen der sie bildenden Ausgangsstoffe, welche also ein ternäres System Arsen-Schwefel-Selen ergeben, besitzen 30-Poise-Viskositäten bei Temperaturen und Erweichungstemperaturen, welche diese Stoffe zum Tauch-Überziehen, Vorformen oder Vakuumaufdampfen geeignet machen.

Obgleich die beiden Systeme von Fig. 1 und 4 getrennt erläutert wurden, und obgleich alle eingeschlossenen Zusammensetzungen Getterwirkungen zeigen und sonstwie gute Überzugsmaterialien sind, sollte beachtet werden, daß sie nicht vollständig mit-

einander vertauschbar sind, sowenig es ausgewählte Gläser irgendeines Systems sind, das heißt gewisse Eigenschaften z. B. der Erweichungspunkt oder der 30-Poise-Punkt können die Verwendung einer besonderen Zusammensetzung erforderlich machen. In diesem Zusammenhang ist gefunden worden, daß, trotzdem die Benetzungseigenschaften der Arsen-Schwefel-Thallium-Gläser zur hermetischen Versiegelung von Halbleitervorrichtungen und zugehörigen Kontakt-
drähten durch Überziehen derselben genügen, die Selen enthaltenden Gläser eine wesentlich größere Benetzungskraft besitzen. Wenn auch dadurch die Arsen-Selen-Thallium-Gläser nicht unbedingt als Überzugsmaterialien vorgezogen werden müssen, werden sie doch zum Überziehen schwerer benetzbarer Materialien bevorzugt verwendet. So hat man gefunden, daß man durch Verwendung der Selen enthaltenden Gläser eine wesentlich größere Bindung zu Keramiktafeln, wie sie für gedruckte Schaltschematas verwendet werden, erhält.

Um das Verständnis der vorliegenden Erfindung zu erleichtern, wird im folgenden eine Methode, die sich zur Herstellung der Gläser dieser Erfindung eignet, allgemein beschrieben. Diese Methode soll jedoch nur ein Beispiel sein. Auf andere Methoden wird hingewiesen und wieder andere sind dem Fachmann bekannt. Die auseinanderzusetzende Methode betrifft die Herstellung eines ternären Glases gemäß dem Diagramm von Fig. 3, das heißt eines Vertreters des Arsen-Thallium-Schwefel-Systems. Dieselbe Methode kann auch zur Herstellung eines Glases aus dem Arsen-Thallium-Selen-System oder von Gläsern, bei denen Arsen teilweise durch Antimon oder Wismut, Thallium durch Indium, Zinn oder Blei und Schwefel oder Selen durch Tellur substituiert ist, verwendet werden. Wie weiter unten ebenfalls auseinandergesetzt, sind die Gläser dieser Erfindung nicht auf Zusammensetzungen aus zwei oder drei Elementen beschränkt.

Wegen der einfachen Aufbewahrung des Ausgangsmaterials und um der praktischen Herstellung und Handhabung willen, können zuerst binäre Gläser, z. B. Arsen-Schwefel oder Thallium-Schwefel, zuerst hergestellt werden. Eine andere Methode besteht in der direkten Mischung der drei Ausgangsstoffe.

Skizze der Herstellung

Die Ausgangsstoffe seien Thallium, gepulverter Schwefel und metallisches Arsen.

Durch Eintauchen des Thalliums in einen Becher heißen Wassers wird dessen Oxydhaut entfernt. Anschließend taucht man das Thallium in Aceton, um eine erneute Oxydation zu verhindern, welche in Luft in wenigen Minuten stattfindet.

Das Thallium wird gewogen, und die zur Erweichung der gewünschten Zusammensetzung nötigen Mengen Schwefel und Arsen werden berechnet.

Die berechnete Menge Schwefel wird abgewogen und in ein lose verkorktes Reagenzglas gebracht, welches man anschließend über einen Bunsenbrenner

hält. Der Schwefel wird erhitzt, bis er sich in eine dicke, kautschukähnliche Masse verwandelt. Bei Verwendung einer inerten Schutzatmosphäre kann man ein offenes Reagenzglas oder einen andern offenen Behälter verwenden.

Man nimmt das Thallium aus dem Acetonbad, trocknet es rasch und gibt es mit dem Arsen zusammen in das den geschmolzenen Schwefel enthaltende Reagenzglas. Anschließend wird das Reagenzglas wieder verschlossen.

Das Glas samt Inhalt wird erhitzt, bis eine heftige exotherme Umsetzung beginnt, während welcher sich der Glaseinhalt zur Rotglut erhitzt (für die diskutierten Gläser war dazu eine Erwärmung auf 350–450° erforderlich).

Der Inhalt des Reagenzglases wird durch Schütteln kräftig vermischt, bis alles metallische Arsen in Lösung geht.

Das Reagenzglas wird weiter erhitzt, bis der gesamte Inhalt vollständig flüssig ist.

Praktisch ist es so, daß sich ein 50-g-Gemenge in etwa 20 Minuten zu einem homogenen Gemisch vereinigt.

Das homogene Gemisch kann in flüssigem Stickstoff abgeschreckt werden, um ein Anhaften an den Wänden des Behälters zu verhindern.

Obige Skizze gibt die laboratoriumsmäßige Herstellung der Gläser dieser Erfindung wieder. Alternative, laboratoriumsmäßige Methoden sowie Abänderungen, die zur kommerziellen Ausführung des Prozesses erforderlich sind, werden nicht beschrieben und werden als zum Verständnis dieser Erfindung überflüssig erachtet. Die tatsächlichen Reaktions- und Homogenisierungszeiten sind zum größten Teil visuell beobachtbar. Die tatsächlichen Arbeitstemperaturen sind ebenfalls von geringer Bedeutung, da sie von der jeweiligen Zusammensetzung des Gemenges und von der Art der Reaktion abhängen. So wird beispielsweise die Temperatur, bei welcher sich das Glas bildet, durch die bei der exothermen Reaktion frei werdenden Energien und die an den Apparaten unter den Umgebungsbedingungen zulässigen Temperaturgradienten bestimmt.

In den Fig. 6A, 6B und 6C ist als Schaltungselement ein p-n-p-n-Silizium-Transistor-Schalter dargestellt. Dieses Schaltungselement enthält das wirk-
same p-n-p-n-Element 21, welches mit der Elektrode 22 und über die Feder 23 mit der Elektrode 24 verbunden ist. Die Feder 23 kann mit der Elektrode 24 verlötet oder sonstwie verbunden sein. Der Steg 25 vervollständigt den Schaltungsteil. Die Elektroden 22, 24 durchdringen den Steg 25 bei 26 und 27 und sind mittels beispielsweise eines Bleiglasses oder Borsilikatglases damit isolierend verbunden. Eine vollständigere Beschreibung dieses Typs von Schaltungselement findet sich in den Proceedings of the Institute of Radio Engineers, Band 44, Seiten 1174 ff. Die dargestellte Vorrichtung weist extrem enge Abstände, in der Größenordnung von bis zu 2,5 μ auf und enthält gepaarte Verbindungen, welche durch p-

und n-Material voneinander getrennt sind. Vorrichtungen dieser Art sind in ihren elektrischen Eigenschaften äußerst empfindlich gegen Oberflächenverschmutzung.

5 In Fig. 6A wird die betreffende Vorrichtung über einen Behälter 28 gehalten, welcher aus chemischem Porzellan oder einem anderen, gläsernen, metallischen oder keramischen Material bestehen kann. Der Behälter 28 enthält ein geschmolzenes Glas 29 dieser Erfindung. Das Glas 29 wird durch eine nicht gezeichnete Wärmequelle in geschmolzenem Zustand gehalten.

10 In Fig. 6B ist das Verbindungselement 21 zusammen mit dem oben beschriebenen Schaltungselement in den Inhalt 29 des Behälters 28 eingetaucht gezeichnet.

Nach einer Tauchzeit von einigen Sekunden oder mehr wird das Element 21 zusammen mit dem ganzen Schaltungsteil aus dem Behälter 28 herausgenommen, und das anhaftende Glas wird erstarrengelassen.

20 Fig. 6C zeigt eine solche Vorrichtung nach dem Erstarren. Das Glasmaterial 30 der Zusammensetzung des Materials 29 der Fig. 6A und 6B ist fest geworden.

In den Fig. 7A, 7B und 7C ist eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Überzugsverfahrens dargestellt, bei dem der Behälter ein Bestandteil des festen Schaltungsteiles wird. Gemäß diesen Figuren ist die Vorrichtung 40, welche gleich gebaut ist wie diejenige von Fig. 6A-6C, gezeigt. Sie weist ein Element 41 und Elektroden 42 und 43, welche den Steg 44 durchdringen, auf, wobei die Elektrode 42 mit dem Element 41 in leitendem Kontakt steht, und die Elektrode 43 mit dem Element 41 durch die Feder 45 leitend verbunden ist. Der Behälter 47, welcher aus Glas, Metall oder einem keramischen Material bestehen kann, wird durch nicht dargestellte Mittel erhitzt und enthält ein flüssiges Glas 46 gemäß der Erfindung.

Fig. 7A zeigt die Vorrichtung 40 vor dem Eintauchen. Fig. 7B zeigt die Vorrichtung 40 in das geschmolzene Glas 46 eingetaucht. Das Material 46 wird mindestens so lange im geschmolzenen Zustand gehalten, bis alle eingetauchten Flächen vollständig benetzt sind.

45 In Fig. 7C ist das Material 46 erstarrt, so daß die Vorrichtung 40 in das gläserne Material 46 eingebettet und von dem ursprünglich als Behälter für das geschmolzene Material dienenden Belag 47 überzogen ist.

50 Die Fig. 6A-6C und 7A-7C zeigen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Überzugsverfahrens mit den oben beschriebenen Glasarten. Andere Ausführungsformen des Verfahrens benutzen verschiedene andere Mittel, um das geschmolzene Glas auf das zu überziehende Schaltelement zu bringen, z. B. Bürsten, Spritzen usw. und auch Aufdampfung. Wie schon erwähnt, ist es nicht nötig, das ganze Schaltelement zu überziehen. Wenn beispielsweise Vorformen benutzt werden, ist es zweckmäßig, das Glasmaterial so zu formen, daß es eng über mindestens einen Zuführungs-

draht paßt, welcher an der verletzbarsten Stelle der Vorrichtung befestigt ist. Durch nachfolgendes Erhitzen erzeugt man einen genügenden Fluß, um die ganze Vorrichtung oder nur diese verwundbare Fläche zu überdecken. Obgleich p-n-p-n-Vorrichtungen am empfindlichsten gegen atmosphärische Einflüsse sind und deshalb mit größtem Vorteil nach dem erfindungsgemäßen Verfahren überzogen werden, werden auch andere Schaltelemente durch das Verfahren wesentlich verbessert. So werden z. B. Widerstände, Kondensatoren, Gleichrichter, sowohl Elementgleichrichter als auch Oxydgleichrichter, Induktoren, Transformatoren und andere Schaltungselemente, sowie ganze Schaltungen und Teilschaltungen, welche solche Elemente enthalten, mit Vorteil nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, z. B. nach Fig. 6 oder Fig. 7 oder anderswie, überzogen. Wenn diese Schaltelemente in der beschriebenen Art durch Eintauchen überzogen werden sollen, ist es zweckmäßig, ein Quantum des geschmolzenen Glases auf der Eintauchtemperatur zu halten, z. B. auf einer heißen Platte. Die Eintauchtemperatur entspricht derjenigen Temperatur, bei der das Glas eine Viskosität von etwa 30 Poise besitzt. Um das Glas und möglicherweise auch das Schaltelement bei einer so hohen Temperatur gegen Oxydation zu schützen, ist es wünschbar, das geschmolzene Material in einem partiellen Vakuum oder in einer inerten Atmosphäre aufzubewahren. Geeignete inerte Gase sind Stickstoff, Helium und Argon. Beim Eintauch-Überziehen ist es nur nötig, das Schaltelement so lange in das geschmolzene Glas eingetaucht zu halten, bis alle in Betracht fallenden Oberflächen vollständig umschlossen sind, wobei nur die Enden der Zuführungsdrähte unbedeckt bleiben. Jedoch kann man das Eintauchen auch während längerer Zeit durchführen, um Verunreinigungen zu entfernen. Nach dem Eintauchen braucht man bloß das Schaltelement aus der Mischung herauszunehmen und den Überzug erstarren zu lassen.

Gemäß bekannten Methoden kann man das glasüberzogene Schaltelement allmählich während mehrerer Stunden von der Erweichungstemperatur auf Zimmertemperatur sich abkühlen lassen, um so die Ausbildung innerer Spannungen auf ein Minimum herabzusetzen. Dieses Abkühlungsverfahren kann einen Teil des anfänglichen Kühlungsprogrammes nach dem Anbringen des Überzuges darstellen oder kann später als besonderer Prozeß durchgeführt werden.

Wenn der Überzug durch Eintauchen aufgebracht wird, und wenn es sich um feingebaute Schaltelemente handelt, ist es wünschbar, die geschmolzenen Gläser auf einer Temperatur zu halten, bei der die Viskosität 30 Poise nicht wesentlich überschreitet. Der 30-Poise-Temperaturbereich dieser Gläser liegt zwischen etwa 185 und 450°. Die gängigen Eintauchtemperaturen variieren mit den Eigenschaften des zu überziehenden Schaltelementes. Es wird hier nicht versucht, eine solche kritische Temperatur für die große Vielfalt von Schaltelementen zu definieren, welche mit Vorteil nach dem erfindungsgemäßen Verfahren überzogen

werden können. Im allgemeinen ist die maximale Eintauchtemperatur für ein Halbleiter-Übertragungselement, wie z. B. eine Diode, Triode oder Tetrode aus Germanium, Silizium oder einer A^{III}-B^V-Verbindung, durch die am tiefsten schmelzende Verbindung eines vorhandenen Löt- oder Legierungsmaterials bestimmt. Im allgemeinen und im Gegensatz zu den kommerziellen Gläsern genügt selbst die höchste Temperatur innerhalb des 30-Poise-Bereiches der Gläser dieser Erfindung nicht, um irgendeine bedeutende Änderung der Verbindungs- oder Gradientenkonfiguration oder -eigenschaften infolge Legierung oder Diffusion zu erzeugen. Die 30-Poise-Temperaturen von in dieser Erfindung verwendbaren Gläsern sind in Fig. 2 und 5 angegeben.

Wenn es wünschbar ist, den Glasüberzug gegen Bruch zu schützen, kann dies auf irgendeine Art geschehen, indem man irgendein Material ohne Rücksicht auf eine Vergiftung des Schaltungselementes verwendet. Der Glasüberzug schließt vollkommen hermetisch und läßt keinen Wasserdampf oder andere Verunreinigungen, die mit seiner äußeren Oberfläche in Berührung kommt, eindringen. Kunststoffumhüllungen, wie Polyvinylchlorid, Polyäthylen usw. eignen sich dazu. Zu diesem Zweck kann das in den Fig. 7A bis 7C beschriebene Verfahren von Vorteil sein. Das Endgebilde weist dann eine Glasabschirmung und eine äußere Schutzumhüllung aus Metall oder einem anderen geeigneten Material auf.

Wenn das Überziehungsverfahren eine vollständige Versiegelung herstellen soll, ist es nötig, einen hermetischen Abschluß zwischen dem Überzug und den elektrischen Zuführungsdrähten herzustellen. Man hat gefunden, daß eine adäquate Benetzung, welche zu dem gewünschten hermetischen Abschluß führt, mit irgendeinem der hier beschriebenen Gläser und den folgenden Metallen und Legierungen zustande kommt: Kupfer, Silber, Gold, Platin, Tantal, Molybdän, Nickel, Wolfram und «Kovar» (eingetragene Marke für eine Legierung der ungefähren prozentualen Zusammensetzung: 53,7% Eisen, 29% Nickel, 17% Kobalt, 0,3% Mangan). Mit einigen dieser Metalle findet eine heftige chemische Reaktion statt, bei der sich das Metall sichtbar im Glas auflöst. Bei anderen dieser Metalle ist diese Reaktion nur schwach. Die mit allen diesen Metallen hergestellten Verbindungen haben sich jedoch als fest haftend erwiesen. Trotzdem die Gläser dieser Erfindungen Aluminium nicht so gut zu benetzen vermögen, sind auch mit Aluminiumzuführungsleitungen versehene Schaltungselemente durch Eintauchen überzogen worden. Die Feuchtigkeitsprüfung der so überzogenen Schaltungselemente, einschließlich langfristiger Exposition bei 100% relativer Luftfeuchtigkeit, hat keine feststellbare Verschlechterung oder Veränderung der mit einer solchen Undichtigkeit verbundenen Eigenschaften ergeben. Wenn Aluminiumleitungen verwendet werden, ist es jedoch wünschbar, diese Zuleitungen mit einem der oben erwähnten Metalle, z. B. Silber oder Gold,

zu überziehen. Die zusätzliche Plattierung kann gerechtfertigt sein, da der Ausdehnungskoeffizient von Aluminium sehr nahe bei denjenigen der Gläser dieser Erfindung liegt. Derartige Material für die Zuführungsdrähte ist deshalb dann vorzuziehen, wenn das zu überziehende Schaltelement bei sehr tiefen Temperaturen verwendet werden soll.

Der laboratoriumsmäßige Vakuumaufdampfungsapparat von Fig. 8 ist sehr gut geeignet zur Herstellung von Überzügen aus den Gläsern dieser Erfindung durch Vakuumaufdampfung. Dieser Apparat besteht aus einer Plattform 55 und einer genau darauf passenden Glocke 56, welche mittels eines O-förmigen Neoprenringes 57 hermetisch dicht mit der Plattform 55 verbunden ist. Die im Innern der Glocke 56 befindliche Atmosphäre wird evakuiert, indem man die Luft durch die Röhre 58 mittels einer angeschlossenen (nicht gezeichneten) Vakuumpumpe entfernt. Das aufzudampfende Glas 59 wird in Pulverform usw. in einem Behälter 60 gehalten, welcher seinerseits auf der obersten Windung einer konischen Heizschlange 62 ruht. Die Enden der Heizschlange 62 werden durch die Backen 63, 64 festgehalten, welche ihrerseits auf den Elektrodenstützen 65 und 66 befestigt sind. Die Elektrodenstützen 65, 66 sind mittels Kabeln 68, 69 mit einer elektrischen Kraftquelle 67 verbunden. Die zu bedampfenden Schaltelemente (hier handelt es sich um gedruckte Schaltungstafeln) werden in der an der Stütze 72 befestigten Backe 71 gehalten. Es können ferner Mittel vorgesehen sein (nicht gezeichnet), welche die Stütze 72 rotieren lassen, oder Mittel, welche den Gegenstand 70 relativ zu der Dampfquelle 59 bewegen.

Der ganze Bereich der Gläser der Fig. 1 und 4, sowohl als Kombination davon und, wie oben beschrieben, substituierte Systeme, können vakuumaufgedampft werden. Die beispielhaft vakuumaufgedampften Gläser sind in Fig. 1 mit den Punkten 8 und in Fig. 4 mit den Punkten 17 bezeichnet.

Diese Gläser können aus pulverförmigem oder anderem geeignetem Zustand auf ein erhitztes oder kaltes Schaltelement aufgedampft werden. Es ist als wesentlicher Vorteil dieser Gläser zu werten, daß man damit einen relativ dicken Überzug (40 μ oder mehr) sowohl auf erhitzten als auch auf kalten Schaltelementen anbringen kann, während die herkömmlichen Gläser nur schwer auf erhitzte Elemente aufzudampfen sind.

Obgleich beim Vakuumaufdampfen aller Gläser dieser Erfindung ein homogener, einphasiger Glasüberzug entsteht, ist zu beachten, daß in gewissen Fällen Abweichungen in der Zusammensetzung zwischen Dampfquelle und Überzug entstehen können. In diesem Zusammenhang hat man beobachtet, daß der Dampfdruck stöchiometrischen Arsensulfids etwas größer ist als derjenige von Thallium oder irgendeiner Thalliumverbindung, welche in dem Arsen-Schwefel-Thallium-System enthalten ist. Wenn somit eine Quelle vollständig verdampft wird, liegt die Zusammensetzung der zuerst aufgedampften Verbindung

näher bei As_2S_3 , während der zuletzt aufgedampfte Teil mit Thallium angereichert ist. Obgleich diesem Sachverhalt bei den meisten Überziehungsprozessen keine Bedeutung zukommt, da die Hauptwirkung einer Veränderung des Thalliumgehaltes in einer Veränderung der 30-Poise-Temperatur und der Erweichungstemperatur besteht, kann man doch, wenn eine verhältnismäßig große Quelle oder eine kontinuierliche (unendliche) Quelle benützt wird, die aufgedampfte Schicht dadurch homogenisieren, daß man das Schaltelement entweder während des Aufdampfens oder anschließend erhitzt. Die gewünschte Zusammensetzung des Überzuges kann durch entsprechende Regulierung der Zusammensetzung der Quelle erreicht werden. Wie oben beschrieben, besitzen Selen enthaltende Gläser, entweder solche aus dem System Arsen-Thallium-Selen oder einem aus diesem durch teilweise Substitution hervorgegangenen System, eine etwas größere Benetzungskraft als Gläser, welche kein Selen enthalten. Insbesondere hat man beobachtet, daß die Selen enthaltenden Gläser eine außerordentlich starke Bindung mit einer großen Zahl organischer und anorganischer Materialien ergeben, wie z. B. mit Kohlenstoff, keramischen Materialien, einschließlich der Kieselerde und Tonerde enthaltenden anderen glasigen Materialien, wie den Borsilikaten und polymerisierten Stoffen einschließlich der halogenierten Kohlenwasserstoffe, wie der Perfluorkohlenwasserstoffe.

Vakuumaufdampfverfahren, wie auch der Effekt der Veränderung der räumlichen Anordnung und weitere Parameter dieser Verfahren, sind dem Fachmann wohl bekannt. Es wird nicht als notwendig erachtet, derartige Verfahren in dieser Beschreibung ausführlich zu behandeln. Allgemein hat man festgestellt, daß man mit einer Quelle von etwa 1 cm Durchmesser einen Überzug gleichmäßiger Dicke auf ein Schaltelement, dessen größte Dimension 3 cm mißt, erhält, wenn man das Schaltelement 15 cm von der Quelle entfernt aufstellt. Mit größeren Distanzen wird die Gleichmäßigkeit des Überzuges nicht beeinträchtigt, aber man braucht länger, um einen Überzug einer gegebenen Dicke zu erzeugen. Eine Verringerung dieser Distanz führt zu einem Überzug ungleichmäßiger Dicke, was je nachdem unerwünscht sein kann oder nicht.

In Fig. 9A ist ein an einer Kühlramelle 76 befestigter Halbleiter 75 dargestellt. Die elektrische Verbindung erfolgt durch Elektroden 77 und 78. Es wird angenommen, daß sich die empfindliche Stelle der Vorrichtung 75 mit der oberen Oberfläche, an welcher die Elektrode 78 verbunden ist, oder sonst in einem Teil der Vorrichtung 75 oberhalb der Kühlramelle 76 befindet. Das vorgeformte Glasstück 79, welches aus einem gepreßten Pulver irgendeines der oben beschriebenen Gläser bestehen kann und welches in der Zeichnung in Form eines kurzen Rohres gezeichnet ist, wird über die obere Zuleitung 78 geschoben und in Kontakt mit der oberen Oberfläche der Vorrichtung 75 gebracht.

Das Glasstück 79 wird dann auf seine Fließtemperatur erhitzt und so lange auf dieser Temperatur gehalten, daß das Glas um die Vorrichtung 75 herum fließen und eine Verbindung mit der Kühlramelle 76 bilden kann. Die Fließtemperaturen der Gläser dieser Erfindung liegen zwischen der 30-Poise-Temperatur und dem Erweichungspunkt. Folgendes Beispiel möge die Größenordnungen veranschaulichen: Ein 15/85-Gew.-%-Arsen-Schwefel-Glas mit einem Erweichungspunkt von etwa 25° und einem 30-Poise-Punkt von etwa 250° ist in einem Temperaturintervall zwischen 160 und 170° flüssig genug, um in 10 oder 15 Minuten den Gegenstand von Fig. 9A genügend zu umfließen.

In Fig. 9B erkennt man, daß sich das vorgeformte Glasstück 79 derart verzerrt hat, daß es den Gegenstand 75 einschließt und einen hermetischen Abschluß mit der oberen Fläche der Kühlramelle 76 bildet.

Obgleich, vom laboratoriumsmäßigen Standpunkt aus gesehen, das Tauchüberziehen am vorteilhaftesten erscheint, ist zu erwarten, daß bei den kommerziellen Verfahren Vorformen benützt werden. Durch die Verwendung solcher vorgefabrizierter Bestandteile kann man die betreffenden Schaltelemente unmittelbar mit dem gläsernen Medium versehen, und eine große Zahl von Schaltelementen, einschließlich solcher kleiner Bestandteile, können überzogen werden, indem man sie während kurzer Zeit auf eine mäßige Temperatur erwärmt.

Die Fig. 10 und 11 sind graphische Darstellungen von Daten, die man bei der Kraft-Alterung von Phosphor-Bor-diffundierten Siliziumdioden, welche mit Gläsern dieser Erfindung überzogen worden sind, gemessen hat. Dazu wurden die zur Alterung von Abschirmvorrichtungen allgemein verwendeten Verfahren benützt. Bei kommerziell überzogenen Vorrichtungen hat das Alterungsverfahren den Zweck, alle latenten Defekte an den Tag zu bringen und im übrigen die Betriebseigenschaften zu stabilisieren, was im allgemeinen in einer geringen Verschlechterung dieser Eigenschaften gegenüber dem nicht überzogenen Gegenstand verbunden ist. Bei in Behältern eingeschlossenen Schaltungselementen hat die Alterung den Zweck, ernsthafte Undichtigkeiten festzustellen und jede Drift der Eigenschaften infolge Ionenquellen usw. anzuzeigen. Solche Kraft-Alterungs-Tests können unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt werden. Dioden beispielsweise können in beiden Richtungen verschiedenen elektrischen Spannungen ausgesetzt werden. Es ist allgemein bekannt, daß man die wirksamste Kraft-Alterung unter denjenigen Bedingungen erhält, bei denen die Vorrichtung am stärksten erwärmt wird. Dementsprechend verläuft die Verschlechterung und Stabilisierung der Eigenschaften kommerzieller Vorrichtungen am raschesten unter Vorwärtsbelastung, da in diesem Fall ein größerer Strom fließt und die resultierende Joule'sche Wärme eine größere Temperaturerhöhung bewirkt.

In verschiedenen vorausbestimmten Intervallen während der Kraft-Alterung wird die Alterungsspan-

nung entfernt, der Gegenstand wird rückwärts belastet und der Leckstrom gemessen. Die Ordinateneinheiten in den Fig. 10 und 11, ausgedrückt in Millimikroampere, sind ein Maß derartiger Leckströme. Es ist üblich, derartige Leckströme unter einer Rückwärtsspannung, welche einen wesentlichen Bruchteil der Durchschlagsspannung des Gegenstandes darstellt, zu messen. Die Daten der Fig. 10 entstammen Niederspannungsdioden mit Durchschlagsspannungen von etwa 55 Volt. Die Leckströme wurden unter eine Rückwärtsspannung von 30 Volt gemessen. Die Daten von Fig. 11 sind an Dioden mit hohen Durchschlagsspannungen über 200 Volt gemessen worden. Die Leckströme wurden unter einer Rückwärtsspannung von 60 Volt bestimmt. In diesem Zusammenhang ist zu beachten, daß der elektrische Leitwert eines Schaltelementes mindestens teilweise von der Größe der Kühllamelle, an der der Gegenstand befestigt ist, abhängt. Da bei den zur Diskussion stehenden Schaltelementen keine Kühllamellen verwendet wurden, und da sie zur Verwendung mit Kühllamellen bestimmt waren, müssen diese Leckstrommessungen als unter sehr extremen Bedingungen durchgeführt gelten.

Die Schaltelemente von Fig. 10 wurden mit einem Glas überzogen, das 35% Arsen, 5% Thallium und 60% Schwefel enthielt. Aus der Figur erkennt man, daß die Leckströme bei allen geprüften Schaltelementen eine regelmäßige Abnahmetendenz zeigen, wobei die mittlere Abnahme während 1000 Stunden Prüfungsdauer in der Ordnung einer Größenordnung war. Während der Prüfung wurden die Elemente genügend vorwärts belastet, um einen konstanten Strom von 200 Milliampere zu erzeugen.

Die Schaltelemente von Fig. 11 wurden mit einem einplanigen Glas überzogen, das 15 Gew.% Arsen und 85 Gew.% Schwefel enthielt. Die Leckströme sind um etwa 80% ihres Anfangswertes kleiner geworden.

Die in Fig. 10 und 11 zusammengestellten Daten bilden den kleineren Teil einer umfangreichen Versuchsreihe, welche den Zweck hatte, die Wirkung der Überzugsglasarten zu bestimmen. Generell konnte beobachtet werden, sowohl aus den hier angegebenen Daten als auch aus analogen Messungen an anderen Schaltelementen, daß die Leckströme in mit Glas überzogenen Elementen durch Kraft-Alterung gleichmäßig verkleinert werden. Im allgemeinen geht die so erzielte Verbesserung proportional mit der Härte des Tests. Vergleichsmäßige Versuche an Gegenständen derselben Art, welche nach herkömmlichen kommerziellen Verfahren überzogen wurden, zeigten ein abweichendes Verhalten bei Kraft-Alterung unter denselben Bedingungen. Einige dieser Vorrichtungen zeigten eine leichte Verbesserung; einige erreichten früh während des Testverfahrens den stabilen Zustand und andere wiesen eine ernsthafte Verschlechterung der Betriebseigenschaften auf.

Es ist zu beachten, daß der Fachmann im allgemeinen die Kraft-Alterung in Übereinstimmung mit den Betriebseigenschaften vornimmt. Es ist nicht zu

erwarten, daß jede solche Konditionierung zu einer Verbesserung dieser Eigenschaften führt. Im Falle der glasüberzogenen Schaltelemente, deren Daten in Fig. 10 und 11 zusammengestellt sind, sowie für andere nach dem erfindungsgemäßen Verfahren überzogene Schaltelemente, wurden die Betriebseigenschaften durch Alterung gleichförmig verbessert. Auf Grund dieser Gleichförmigkeit kann man mit einer großen Reproduzierbarkeit rechnen.

Die Schaltelemente, deren Testdaten in den Fig. 10 und 11 eingetragen sind, waren nicht irgendwie ausgewählt, und es wurden während eines Tests keine Exemplare ausgeschieden. Bei der vergleichsweisen Prüfung von in Behältern eingeschlossenen Schaltelementen wies eine repräsentative Gruppe, welche etwa gleich viele Exemplare enthielt wie die in Fig. 10 demonstrierte Gruppe, unveränderlich einige Versager, wahrscheinlich infolge von Lecken, auf. Obgleich aus Fig. 10 eine geringe Variation der Alterungseigenschaften der untersuchten Elemente hervorgeht, gab es bei diesen Prüfungen keine Versager. All diese Schaltelemente wiesen vor der Prüfung entsprechend der kommerziellen Normen genügend kleine Leckströme auf. Obgleich die erwähnten Verbesserungen durch planmäßige Kraft-Alterung zustande kamen, ist zu beachten, daß diese Tests als beschleunigte Alterungstest bestimmt waren und daß sie in jeder Beziehung kennzeichnend für das Verhalten der Eigenschaften im Betrieb sind. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren überzogenen Schaltelemente zeigen deshalb im Betrieb eine ständige Verbesserung ihrer Eigenschaften, wobei sich diese Eigenschaften den in Fig. 10 und 11 angegebenen in dem Maße nähern, als die Betriebsbedingungen und die Betriebsdauer den Prüfbedingungen der Fig. 10 und 11 nahe kommen. In analoger Weise werden auch die Betriebseigenschaften während der Alterung oder im Betrieb anderer nach dem erfindungsgemäßen Verfahren überzogener Schaltelemente, die ganze Schaltungen oder Teilschaltungen sein können, gegenüber den nach den herkömmlichen Verfahren überzogenen oder gar nicht überzogenen Elementen verbessert sein und dies insofern, als jegliche Drift der Eigenschaften auf das Vorhandensein ionischer Verunreinigungen zurückzuführen ist.

Eine andere wichtige Tendenz geht aus den Kurven der Fig. 10 und 11 hervor. Während bei Alterungsdauern in der Größenordnung von 1000 Stunden eine wesentliche Abnahme des Leckstromes stattfindet, weisen die Kurven keine wesentliche Konvergenz und keine Nivellierung auf. Es muß deshalb angenommen werden, daß eine weitere Alterung oder Inbetriebhaltung zu einer weiteren Ionengetterung führt und eine weitere Verbesserung der Betriebseigenschaften ergibt.

Die Fig. 10 und 11 demonstrieren die Verbesserung der Betriebseigenschaften, welche aus einer Kraftalterung resultieren. Die so getesteten Schaltelemente wurden nach den üblichen kommerziellen Nor-

men der Reinheit hergestellt und waren vor dem Test in jeder Beziehung akzeptabel. Wie erwähnt, kann die Verbesserung der Betriebseigenschaften in zwei Stadien der Herstellung vor der Inbetriebnahme stattfinden. Das erste Stadium ist der Überziehungsprozeß selbst und führte in gewissen Fällen zu einer wesentlichen Abnahme des Leckstromes. Dieser Effekt ist umso deutlicher, je schlechter die Schaltelemente vor dem Überziehen gereinigt wurden und je mehr ionische Verunreinigungen sie deshalb an ihrer Oberfläche enthielten. Diese Wirkung wächst natürlich mit der Zeit, während der das Element dem geschmolzenen Glas ausgesetzt ist. Deshalb kommt dieser Effekt beim Tauchüberziehen deutlicher zur Geltung als bei der Vakuumbedampfung insbesondere eines kalten Schaltelementes. Man hat auch festgestellt, daß eine bedeutende Verbesserung der Eigenschaften der überzogenen Schaltelemente durch bloßes Erwärmen auf Temperaturen zwischen 100 und 200° während mehrerer Stunden bewirkt wird. Wie erwähnt, hängt der Erfolg einer solchen Behandlung zum Teil von dem Erweichungspunkt des Überzugsmaterials ab, wobei Gläser mit niedrigerem Erweichungspunkt, z. B. solche aus der schwefelreichen Phase innerhalb des Dreiecks 4, 5, 6 von Fig. 1, eine größere Verbesserung ergeben. Obgleich die Gläser mit niedrigerem Erweichungspunkt bei gegebener Alterungszeit und -temperatur eine etwas größere Verbesserung der Betriebseigenschaften ergeben, ist man jedoch der Auffassung, daß alle mit irgendeinem Glas dieser Erfindung überzogenen Schaltelemente schließlich einen Zustand erreichen, in dem ihre Eigenschaften durch ionische Verunreinigungen nicht mehr beeinträchtigt werden. Dieser Grenzwert hängt natürlich vielmehr von dem Element selbst als von der Natur des gläsernen Überzuges ab.

Die folgenden Tabellen illustrieren den vorteilhaften Wechsel von Eigenschaften, welcher während des Überziehens oder während anschließender beschleunigter Lageralterung (wobei das Schaltelement ohne Stromfluß auf einer höheren Temperatur gehalten wird) erzielt wird. Die folgende Tabelle bezieht sich auf Phosphor-Bor-Silizium-Dioden einer hohen Durchschlagsspannung. Die beiden Spalten enthalten die Leckströme I_L vor und nach dem Aufbringen des Überzuges unter einer Rückwärtsspannung von 200 Volt. Das als Überzugsmaterial verwendete Glas hatte die Zusammensetzung (in Gew.%): 79,5% Schwefel, 1,0% Thallium, 19,5% Arsen. Die Einheiten sind in Millimikroampere ausgedrückt.

Tabelle III

Vor dem Überziehen	Nach dem Überziehen
90	22
80	22
130	35
90	47
58	20
80	41
100	30

Die gemäß den Herstellungsbedingungen unter den Prüfbedingungen maximal zulässigen Leckströme der in Tabelle III geprüften Schaltungselemente beträgt 100 Millimikroampere. Somit genügen alle tauchüberzogenen Schaltelemente, die dritte angenommen, vor und nach dem Überziehen den kommerziellen Normen. In diesem Zusammenhang ist es interessant, festzustellen, daß die Verbesserung des Leckstromes des dritten Elementes von derselben Größenordnung ist wie diejenige der übrigen Elemente.

Tabelle IV enthält Meßwerte von Leckströmen von Niederspannungs-Siliziumdioden vor und nach dem Überziehen. Diese Dioden stellen einen kommerziellen Typ dar, dessen Durchschlagsspannung zu 52 Volt angegeben ist. Die Leckströme wurden unter einer Rückwärtsspannung von 40 Volt gemessen. Der einplanige Glasüberzug enthielt 85 Gew.% Schwefel und 15 Gew.% Arsen. Die Einheiten sind in Millimikroampere angegeben.

Tabelle IV

Vor dem Überziehen	Nach dem Überziehen
45	13
24	20
24	3,2
36	13
22	3,5
44	12

Alle diese Schaltungselemente genügten vor und nach dem Überziehen den kommerziellen Normen.

Tabelle V enthält entsprechende Daten für sechs 52-Volt-Siliziumdioden obigen Typs. Der Leckstrom wurde unter einer Rückwärtsspannung von 60 Volt gemessen. Das als Überzug verwendete Glas hatte die Zusammensetzung: 60% Schwefel, 35% Arsen, 5% Thallium. Als Einheit dient das Millimikroampere.

Tabelle V

Vor dem Überziehen	Nach dem Überziehen
24	4,6
26	12
22	5,8
24	12
26	4,7
26	12

Die folgenden tabellierten Resultate demonstrieren die Verbesserungen, die man durch eine beschleunigte Regalalterung erhält. Der Fachmann versteht unter beschleunigter Regalalterung eine reine Erhitzung des Schaltelementes oder der Schaltung ohne Stromfluß. Es ist deshalb zu erwarten, daß alle so erzielten Resultate sich auch bei normaler, unbeschleunigter Alterung auf dem Regal ergeben würden.

Die Daten betreffen die an Niederspannungsdioden des oben beschriebenen Typs gemessenen Leckströme nach dem Überziehen und nach einer

19stündigen Erhitzung auf 130°. Als Überzugsmaterial wurde ein Glas der folgenden Zusammensetzung verwendet: 60% Schwefel, 35% Arsen, 5% Thallium. Die Rückwärtsströme wurden unter einer Spannung von 40 Volt, also 12 Volt unter der Durchschlags-
spannung, gemessen.

Tabelle VI

	Nach dem Überziehen	Nach dem Erhitzen
	26	0,9
10	200	4,0
	270	1,0
	26	1,6
	200	1,2
	2000	2,1

Die gemäß Tabelle VI geprüften Einheiten waren nach den Fabrikationsnormen nur dann akzeptabel, wenn ihre Leckströme unter den angegebenen Prüfungsbedingungen kleiner als 200 Millimikroampere waren. Somit waren vier der sechs geprüften Einheiten Mangelware und offenbar durch das Tauchüberziehen nicht wesentlich verbessert worden. Es ist interessant, festzustellen, daß selbst unter solchen Umständen eine Erhitzung auf die mäßige Temperatur von 130° während weniger als einem Tag eine Erniedrigung des Leckstromes ergibt, so daß die gealterte Einheit weit innerhalb der Normen zu liegen kam.

In Tabelle VII sind Meßdaten an Sperrschichtdioden hoher Durchschlagsspannung eingetragen. Gemäß den Fabrikationsnormen sollen diese Vorrichtungen unter einer Rückwärtsspannung von 200 Volt einen Leckstrom unter 200 Millimikroampere aufweisen. Indessen wurde für den Leckstrom dieser nach dem erfindungsgemäßen Verfahren überzogenen Dioden, bei den Alterungstests für den Leckstrom, eine obere Grenze von 30 Millimikroampere gesetzt. Alle in Tabelle VII beschriebenen Gebilde sind somit mangelhaft. Sie stellen etwa 20% der Vertreter einer besonderen Glasüberziehungsreihe dar. Das verwendete Glas bestand aus 60% Schwefel, 35% Arsen und 5% Thallium. Die erste Spalte enthält die Leckströme nach dem Tauchüberziehen, die zweite die entsprechenden Werte nach einer statischen Alterung bei 150° in Luft während 16½ Stunden. Die Einheiten sind in Millimikroampere angegeben.

Tabelle VII

	Nach dem Überziehen	Nach dem Erhitzen
	1000	9
	300	6
	55	11
50	1000	3
	60	20
	300	150

Man sieht, daß durch diese Hitzebehandlung fünf der sechs mangelhaften Gebilde in einen Zustand innerhalb der Normgrenze von 30 Millimikroampere zurückgeführt wurden.

Aus einem Vergleich der Daten in den Tabellen VI und VII mit den Fig. 10 und 11 ergibt sich, daß man durch beschleunigte Regalalterung Verbesserungen der Betriebseigenschaften in derselben Größenordnung erhält, wie dies bei beschleunigter Kraftalterung der Fall ist. Beide Prüfungstypen hatten nur den Zweck, die Verbesserung der Eigenschaften, die sich während der Alterung auf dem Regal oder im Betrieb ergibt, zu illustrieren. Wenn es indessen wünschbar ist, Schaltelemente mit den bestmöglichen Anfangseigenschaften herzustellen oder wenn es darum geht, ungenügende Elemente in die Norm zurückzuführen, können eine oder beide Arten der beschleunigten Alterung als reguläre Fabrikationsstufe nach dem erfindungsgemäßen Überziehen angewandt werden. Aus den Meßresultaten, von welchen in dieser Beschreibung eine repräsentative Anzahl wiedergegeben wurden, scheint hervorzugehen, daß diese Alterung am besten in Form einer thermischen Alterung anstatt in Form einer Kraftalterung vorgenommen wird. Um die besten Resultate zu erreichen, sollte diese Alterung bei den höchstmöglichen Temperaturen stattfinden. Im allgemeinen ist die obere Grenze der Alterungstemperatur durch den Erweichungspunkt des verwendeten Glases bestimmt, insbesondere dann, wenn ein gewisses Fließen zulässig ist oder wenn das Zerfließen durch einen äußeren Behälter verhindert wird. Es ist zu erwarten, daß die Größenordnung einer solchen Verbesserung proportional dem Verhältnis zwischen der absoluten Alterungstemperatur und der absoluten Erweichungstemperatur ist. Von diesem Standpunkt aus scheinen die Gläser mit möglichst niedrigem Erweichungspunkt vorzuziehen sein. Natürlich muß die Lage des Erweichungspunktes auch dem besonderen Verwendungszweck des zu überziehenden Schaltelementes entsprechen. Der Bereich der Arsen-Schwefel-Thallium-Gläser mit den niedrigsten Erweichungspunkten geht aus der obigen Beschreibung von Fig. 1 hervor.

Die gläsernen Überzugsmaterialien der vorliegenden Erfindung sind in erster Linie vom Gesichtspunkt der Ionengetterung und der daraus resultierenden Verbesserung der Eigenschaften einer empfindlichen Klasse von Schaltelementen, welche mit Vorteil nach dem erfindungsgemäßen Verfahren überzogen werden, diskutiert worden. Die spezifischen Widerstände der Gläser aus dem Arsen-Thallium-Schwefel-System liegen zwischen 10¹² und 10¹⁴ Ohm/cm und diejenigen der Arsen-Selen-Thallium-Gläser zwischen 10⁶ und 10¹⁶ Ohm/cm. Die Dielektrizitätskonstanten der Gläser der beiden Systeme liegen zwischen 4 und 13 bzw. 6 und 20. Die bei 1 Megahertz gemessenen dielektrischen Verluste dieser Stoffe liegen bei etwa 0,0005 bzw. 0,0001.

Gläser dieser Zusammensetzungen können beim Überziehen von Schaltelementen auch eine Haftbindung zwischen Teilen des Elementes erzeugen. Dort, wo es in erster Linie um die Bildung einer inhärenten Bindung geht, kann vorzugsweise Selen als einer der Bestandteile verwendet werden. Mit einem ein-

planigen Glas der Zusammensetzung: 35% Selen, 60% Schwefel, 5% Arsen erhält man fest haftende Verbindungen mit folgenden Stoffen: «0080-Glas», einem Natrium-Kalk-Glas der gewichtsmäßigen Zusammensetzung: 73,6% SiO_2 , 16% Na_2O , K_2O , 5,2% CaO , 3,6% MgO und 1% Al_2O_3 ; «7740-Glas», einem Bor-Silikat-Glas der gewichtsmäßigen Zusammensetzung: 80,5% SiO_2 , 12,9% B_2O_3 , 2,2% Al_2O_3 , 3,8% Na_2O und 0,4% K_2O , und auch mit Kunststoffen einschließlich Polytrifluoräthylen, welches unter dem Handelsnamen «Kel-F» (eingetragene Marke) verkauft wird und von der Minnesota Mining and Manufacturing Company hergestellt wird, und Polytetrafluoräthylen, verkauft von Du Pont unter der Handelsbezeichnung «Teflon» (eingetragene Marke). Dieses Glas ist auch zum hermetischen Abschluß der Kontaktdrähte von Widerständen aus niedergeschlagenem Kohlenstoff, Mica-Druckknopfcondensatoren und Vakuumröhren durch mindestens teilweises Überziehen der Schaltelemente verwendet worden. Die Dichtigkeit des Abschlusses wurde mittels eines Helium-Leckdetektors gemessen, wobei der gemessene Durchlaß unter $26,6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{sec}$ (der Empfindlichkeitsgrenze des Prüfgerätes) lag.

Die oben angegebenen Meßresultate betreffen einen Parameter, welcher gegen ionische Verunreinigungen äußerst empfindlich ist, an Schaltelemente, bei denen dieser Parameter kritisch ist. Ionische Verunreinigungen sind im allgemeinen in allen Schaltungselementen, Schaltungen und Schaltungsteilen unerwünscht. Im allgemeinen führen derartige Verunreinigungen nicht nur zu einer Verschlechterung der Anfangseigenschaften, sondern auch zu einer allmählichen Änderung dieser Eigenschaften während des Gebrauches. Dabei wandern die Verunreinigungen unter dem Einfluß elektrostatischer Felder. Die Verunreinigungen können dabei aus dem betreffenden Schaltungselement selbst stammen oder während des Betriebes des Stromkreises eingeführt werden. Die Gläser und das Überziehungsverfahren der vorliegenden Erfindung sind darin als einzigartig zu betrachten, daß sie eine Getterwirkung besitzen und somit derartige Verunreinigungen einfangen, wobei eine Drift der gegen diese Quelle von Verunreinigungen empfindlichen Eigenschaften im Sinne einer Verschlechterung vermieden wird. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren überzogenen Schaltelemente weisen sowohl nach dem Überziehen als auch nach der Alterung (beschleunigte oder unbeschleunigte Regal- oder Kraft-Alterung) eine Verbesserung solcher Eigenschaften auf, welche umso ausgeprägter ist, je größer die Verunreinigung war. Die Verbesserung der Eigenschaften infolge Alterung ist hier für Schaltelemente angegeben worden, welche mit dem höchsten kommerziellen Sauberkeitsgrad fabriziert worden sind. Die Mehrzahl der Elemente, deren Daten hier angegeben worden sind, waren vor dem Überziehen und vor der Alterung akzeptabel. Die kleine Minderheit der Elemente, welche vom kommerziellen Standpunkt auch nach dem Überziehen

noch ungenügend sind, werden im allgemeinen durch eine mäßige thermische oder Kraft-Alterung derart verbessert, daß sie der Norm völlig genügen.

Da die Gläser der vorliegenden Erfindung ausgezeichnete Ionenfänger sind, sind die Verunreinigungsgrenzen in diesen Gläsern nicht als kritisch zu betrachten. Die bestehenden Reinheitsnormen in der Halbleiterindustrie rechtfertigen sicher das Anbringen von Glasüberzügen mit den angegebenen Eigenschaften. Dies gilt auch für andere Schaltungselemente und Schaltungen, bei denen die Gläser dieser Erfindung angewandt werden können. Obgleich zu erwarten ist, daß die kommerziell hergestellten Gläser dieser Erfindung für alle Verwendungszwecke weit innerhalb einer maximalen Grenze der Verunreinigung liegen werden, ist doch zu beachten, daß es nicht wünschbar wäre, ein derartiges Glas zu verwenden, das mehr als 10/100 an ionischen Verunreinigungen enthält. Solche Verunreinigungen sind vor allem die Alkalimetalle, wie Natrium, und Silber.

Es ist offensichtlich, daß die Ursache der Verbesserung der oben angegebenen Eigenschaften in der Verwendung der Überzugsmaterialien an sich und nicht im besonderen Überziehungsverfahren, das dabei zur Anwendung gelangt, liegt. Die Daten wurden zum größten Teil für Schaltelemente angegeben, welche durch Eintauchen überzogen wurden, durch ein Verfahren also, das sich im Laboratorium am besten eignet. Es ist dargelegt worden, daß diese Gläser auch auf andere Arten aufgetragen werden können.

Zwei Verfahren, die sich für die kommerzielle Anwendung besonders eignen, sind die Vakuumaufdampfung und die Verwendung von Vorformen. Das erstgenannte Verfahren eignet sich nicht nur zur massenhaften Überziehung von Schaltelementen, sondern auch zum Überziehen der empfindlichen Flächen von Schaltungen und elektrischen Einheiten. Ein Beispiel einer solchen Schaltung ist die bedruckte Schaltungstafel. Die Gläser dieser Erfindung gehen mit allen Typen von Materialien, die heute für Schaltelemente verwendet werden, eine feste Bindung ein.

Daß die hierin beschriebenen Glasüberzüge auch in erster Linie als Getter wirken können, ist auch schon dargelegt worden. Die Verwendung dieser Stoffe kann somit das Vakuumausbrennen oder andere Reinigungsverfahren im Zusammenhang mit dem Einbringen in Behälter oder andere Verpackungen ersetzen. Obgleich bei einer solchen Verwendungsart mindestens eine lokale Benetzung des Schaltelementes erforderlich ist, braucht kein vollständig hermetischer Abschluß erreicht zu werden, da ein äußerer Behälter diese Aufgabe übernehmen kann. Mit derartigen unvollständigen Überzügen hat man die erwähnten Verbesserungen der Eigenschaften erzielt. Dort, wo es in erster Linie um eine Reinigung oder Getterwirkung geht, kann das Schaltelement mit dem Glas in Form einer trockenen, pulverförmigen Masse überzogen werden, was zweckmäßig als Füllung in einer Umhüllung um das Schaltelement erfolgt. Unter Umständen

kann auch so weit erwärmt werden, bis das Pulver zerfließt und das Schaltelement benetzt.

PATENTANSPRÜCHE

I. Verfahren zur Herstellung eines mindestens teilweise mit einem Glas überzogenen elektrischen Schaltelementes, dadurch gekennzeichnet, daß das zu überziehende Schaltelement mit einem einphasigen Glas in Berührung gebracht wird, welches Arsen und/oder Schwefel und/oder Selen enthält.

II. Nach dem Verfahren gemäß Patentanspruch I hergestelltes elektrisches Schaltelement, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens teilweise mit einem einphasigen Glas überzogen ist, welches Arsen und/oder Schwefel und/oder Selen enthält.

UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren gemäß Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Thallium enthaltendes Glas verwendet.

2. Verfahren gemäß Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Glas verwendet, das außerdem wenigstens eines der Elemente Antimon und Wismut enthält.

3. Verfahren gemäß Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Glas verwendet, das außerdem mindestens eines der Elemente Zinn, Indium und Blei enthält.

4. Verfahren gemäß Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Glas verwendet, das außerdem Tellur enthält.

5. Verfahren gemäß Unteransprüchen 2 und 3.

6. Verfahren gemäß Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß man ein aus dem ternären System Arsen-Thallium-Schwefel bestehendes Glas verwendet, wobei die Zusammensetzung dieses Systems in dem ternären Zusammensetzungsdiagramm innerhalb des durch folgende Eckpunkte bestimmten Streckenzuges liegt:

65% Arsen, 0% Thallium, 35% Schwefel,
25% Arsen, 55% Thallium, 20% Schwefel,
22% Arsen, 46% Thallium, 32% Schwefel,
33% Arsen, 7% Thallium, 60% Schwefel,
10% Arsen, 0% Thallium, 90% Schwefel.

7. Verfahren gemäß Unteranspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Glas verwendet, dessen Zusammensetzung innerhalb des durch folgende Eckpunkte bestimmten Streckenzuges liegt:

33% Arsen, 7% Thallium, 60% Schwefel,
10% Arsen, 0% Thallium, 90% Schwefel,
33% Arsen, 0% Thallium, 67% Schwefel.

8. Verfahren gemäß Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß man ein aus dem ternären System Arsen-Thallium-Selen bestehendes Glas verwendet, wobei die Zusammensetzung dieses Systems in dem ternären Zusammensetzungsdiagramm innerhalb des durch die folgenden Eckpunkte bestimmten Streckenzuges liegt:

56% Arsen, 0% Thallium, 44% Selen,
30% Arsen, 30% Thallium, 40% Selen,
30% Arsen, 40% Thallium, 30% Selen,
20% Arsen, 50% Thallium, 30% Selen,
5% Arsen, 50% Thallium, 45% Selen,
5% Arsen, 0% Thallium, 95% Selen.

9. Verfahren gemäß Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß man das zu überziehende elektrische Schaltelement in eine Schmelze des Glases eintaucht, wobei das Glas mindestens einen Teil der Oberfläche des Schaltelementes benetzt, und daß man die so erzeugte benetzende Schicht erstarren läßt.

10. Verfahren gemäß Unteranspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das zu überziehende elektrische Schaltelement nach dem Eintauchen wieder aus der Schmelze herausnimmt.

11. Verfahren gemäß Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Überzug durch Aufdampfen des Glases in einem partiellen Vakuum aufbringt.

12. Verfahren gemäß Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß man das überzogene elektrische Schaltelement während mehreren Stunden bei erhöhter Temperatur thermisch altert.

13. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß ein Glas verwendet wird, welches Arsen, Schwefel und Selen enthält, und daß beim Überziehen eine Haftverbindung zwischen glasartigen Materialien oder organischen Polymermaterialien und der Glasüberzugsmasse hergestellt wird.

14. Verfahren gemäß Unteranspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas 5% Arsen, 60% Schwefel und 35% Selen enthält.

15. Verfahren gemäß Patentanspruch I und Unteransprüchen 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß das Überziehen dadurch ausgeführt wird, daß man ein festes, vorgeformtes Gebilde aus dem Glas mit dem elektrischen Schaltelement in Berührung bringt und das Glasgebilde so erhitzt, daß es schmilzt und als Überzug über den zu überziehenden Teil des elektrischen Schaltelementes fließt.

16. Elektrisches Schaltelement gemäß Patentanspruch II, dadurch gekennzeichnet, daß es nach dem Verfahren gemäß Unteranspruch 1 hergestellt ist.

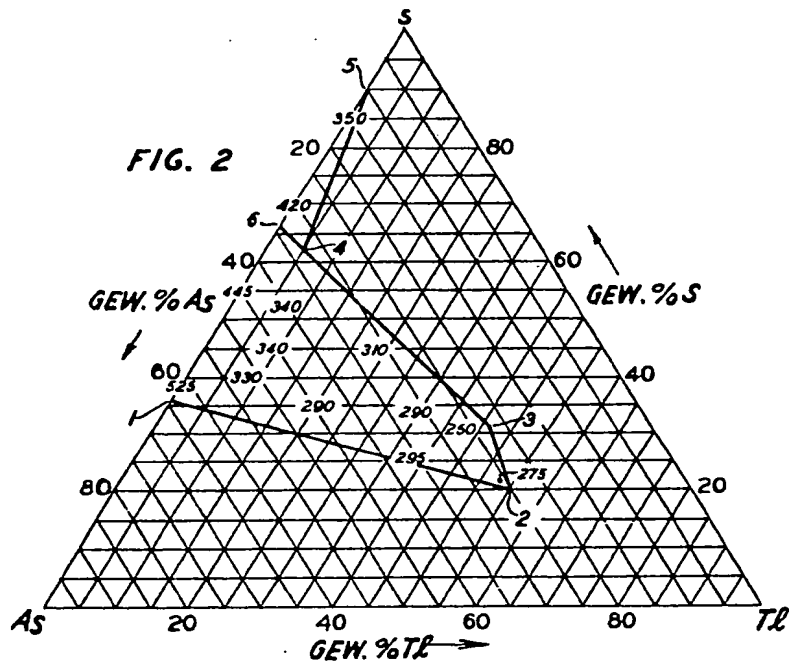
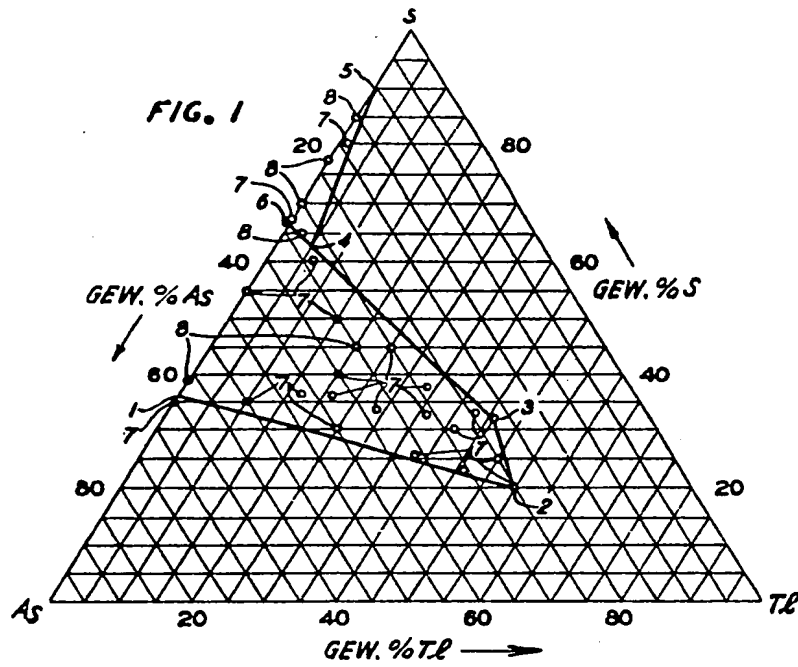
17. Elektrisches Schaltelement gemäß Patentanspruch II, dadurch gekennzeichnet, daß es nach dem Verfahren gemäß Unteranspruch 2 hergestellt ist.

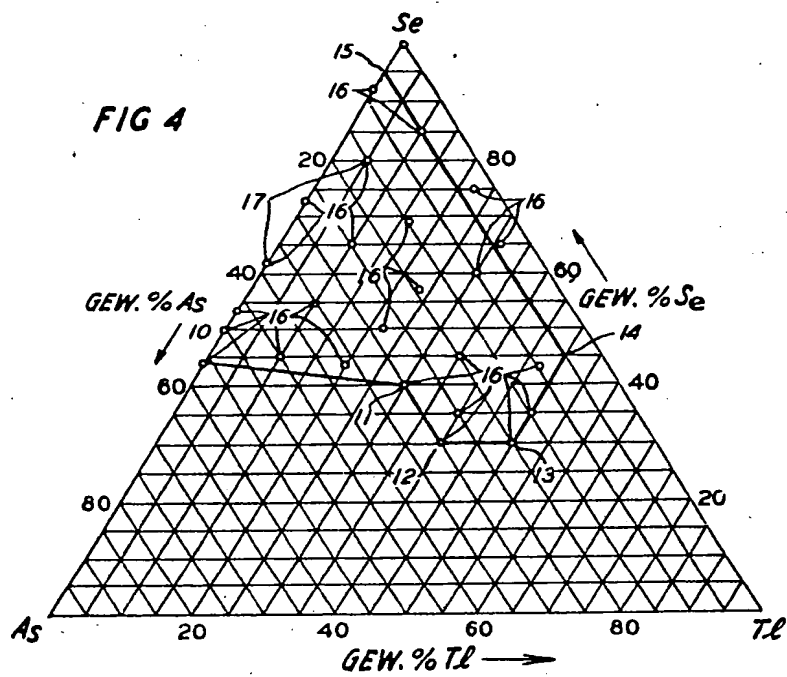
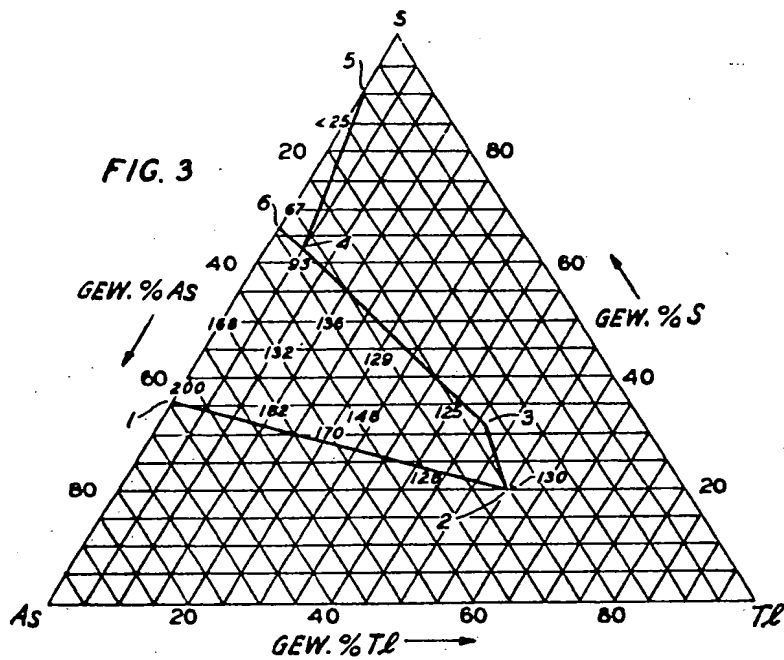
18. Elektrisches Schaltelement gemäß Patentanspruch II, dadurch gekennzeichnet, daß es nach dem Verfahren gemäß Unteranspruch 3 oder 4 hergestellt ist.

19. Elektrisches Schaltelement gemäß Patentanspruch II, dadurch gekennzeichnet, daß es nach dem Verfahren gemäß Unteranspruch 5 hergestellt ist.

20. Elektrisches Schaltelement gemäß Patentanspruch II, dadurch gekennzeichnet, daß es nach dem Verfahren gemäß Unteranspruch 6 hergestellt ist.

Western Electric Company, Incorporated
Vertreter: Bovard & Cie., Bern





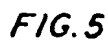


FIG. 9A

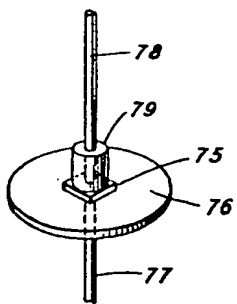


FIG. 9B

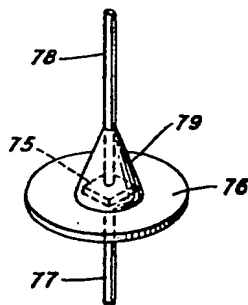


FIG. 6A

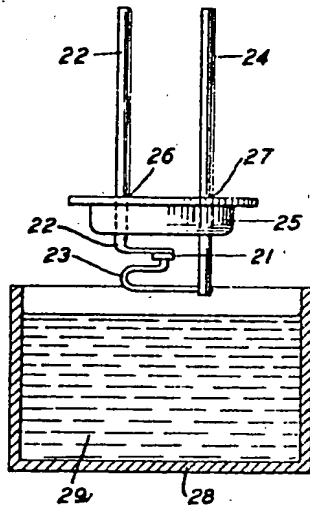


FIG. 6B

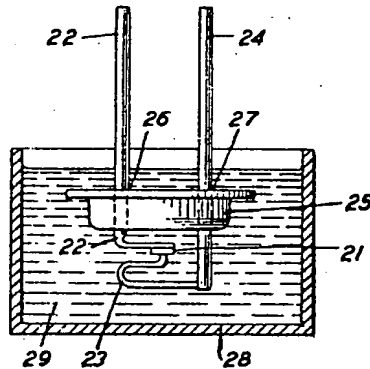


FIG. 6C

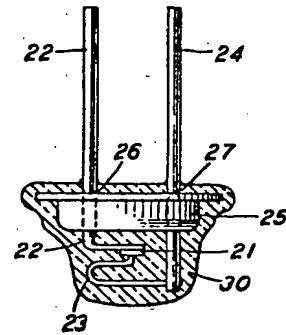


FIG. 7A

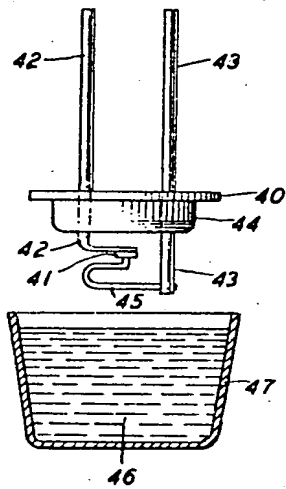


FIG. 7B

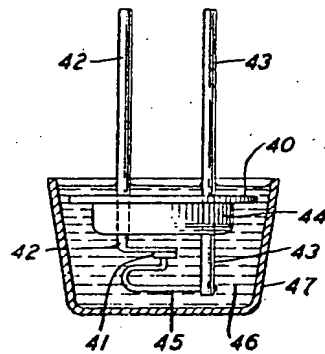


FIG. 7C

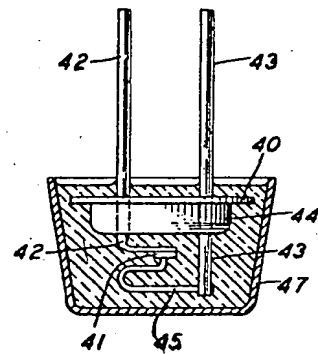


FIG. 8

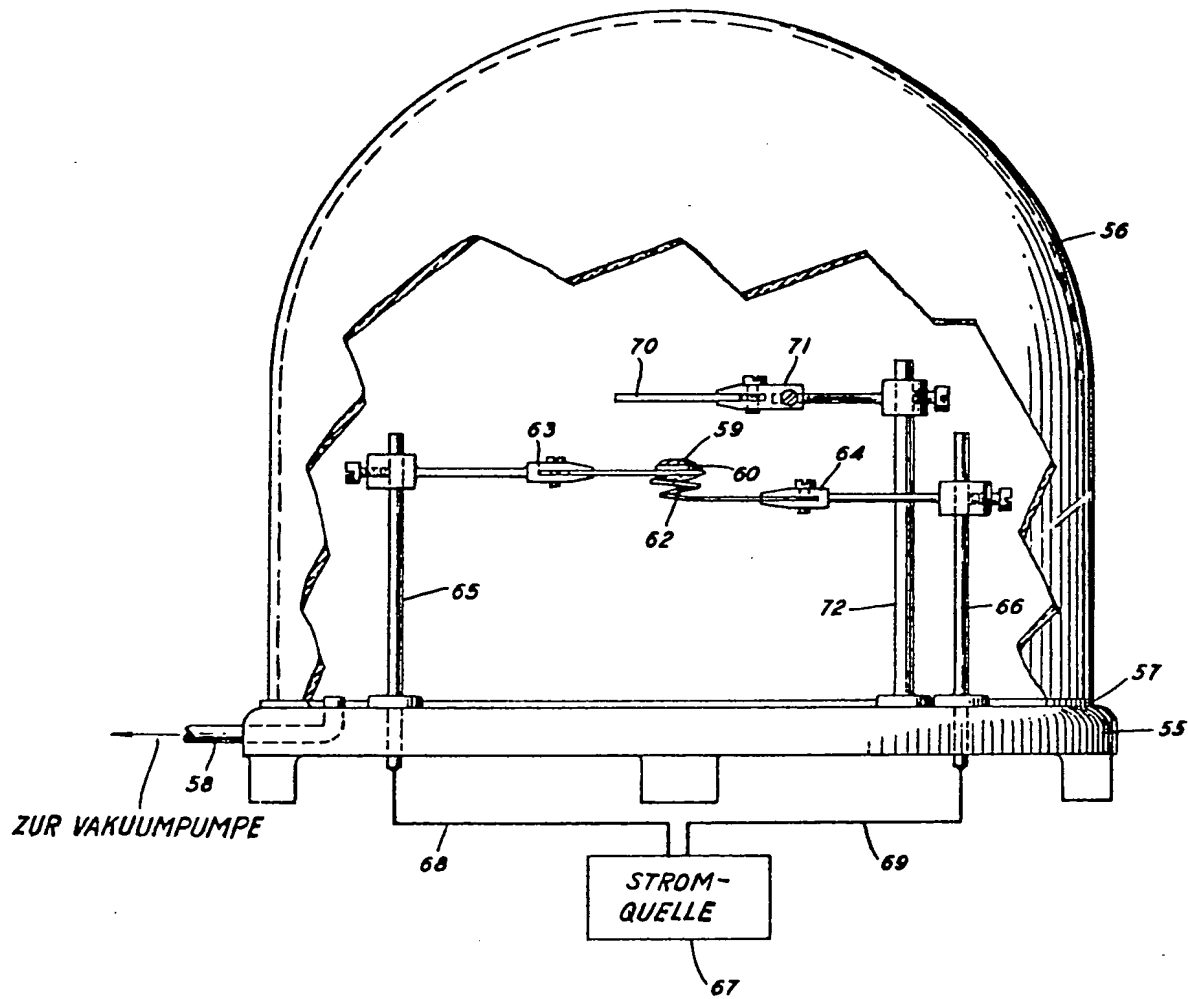


FIG. 10

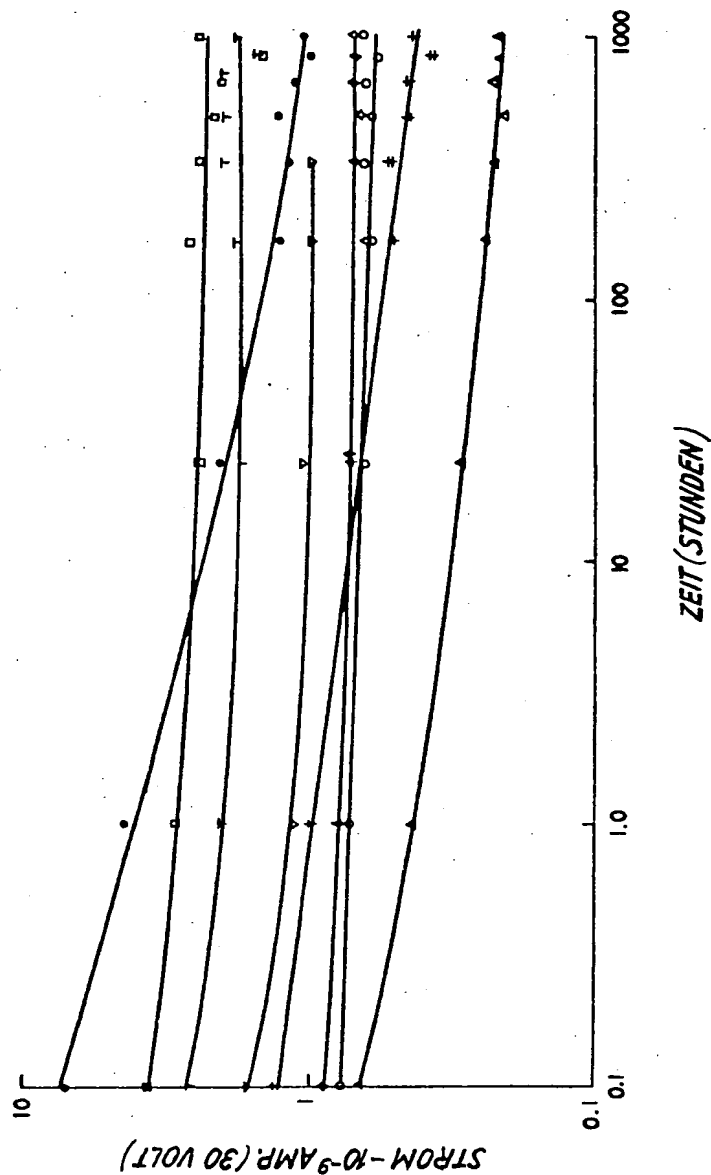


FIG. II

